

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 754 817

②1 N° d'enregistrement national : 97 13152

⑤1 Int Cl⁶ : C 07 C 57/05, B 01 J 23/16, 23/74 // (B 01 J 23/16,
103:32, 103:38)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 21.10.97.

③0 Priorité : 21.10.96 JP 29775596; 21.02.97 JP
5420097.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.04.98 Bulletin 98/17.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : TOAGOSEI CO LTD — JP.

⑦2 Inventeur(s) : TAKAHASHI MAMORU, TU XINLIN,
HIROSE TOSHIRO et ISHII MASAKAZU.

⑦3 Titulaire(s) : .

⑦4 Mandataire : CABINET BEAU DE LOMENIE.

⑤4 PROCEDE DE PRODUCTION D'ACIDE ACRYLIQUE A PARTIR DE PROPANE ET D'OXYGENE GAZEUX.

⑤7 L'invention concerne un procédé de production d'acide
acrylique à partir de propane et d'oxygène gazeux.

Elle se rapporte à un procédé de production d'acide acry-
lique par une réaction d'oxydation catalytique en phase va-
peur, qui comprend l'exécution de la réaction avec un cata-
lyseur d'un l'oxyde métallique contenant les éléments
métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant au moins un élé-
ment choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni,
Fe, Cr et Co). L'oxyde métallique contient de préférence
Mo, V, Sb et A en proportion représentée par la formule
empirique suivante (2):
 $\text{MoV}_i\text{Sb}_j\text{A}_k$ (2)

i, j et k étant chacun compris entre 0,001 et 3,0, et la
quantité d'oxygène contenue dans le catalyseur est fixée
par les valences des éléments Mo, V, Sb et A.

Application à la fabrication de l'acide acrylique.

FR 2 754 817 - A1



La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un catalyseur destiné à être utilisé dans les opérations de production d'acide acrylique par oxydation catalytique en phase vapeur de propane.

5 L'acide acrylique est en général fabriqué dans une opération d'oxydation en deux étapes qui comporte la réaction catalytique de propylène avec de l'oxygène à une température élevée en présence d'un catalyseur, pour la production d'acroléine, puis la réaction catalytique de l'acroléine avec de l'oxygène.

10 Cependant, ces dernières années, on a étudié des procédés de production d'acide acrylique à partir de propane par oxydation en une seule étape afin de réduire le coût de la production de l'acide acrylique. L'objet principal de ces études porte sur la recherche de catalyseurs qui donnent de l'acide acrylique avec des rendements élevés. Des catalyseurs des réactions d'oxydation permettant l'obtention d'acide acrylique à partir de propane (appelés dans la suite "catalyseurs
15 de production d'acide acrylique") ont déjà été proposés.

Des exemples comprennent l'oxyde de Bi-Mo-V (voir brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 5 198 580), un oxyde de Mo-V-Te (voir le document JP-A-7-10 801 et JP-A-6-279 351), un oxyde de Mo-Sb-P (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 4 260 822), un oxyde de V-P-Te (voir le document JP-
20 A-3-70 445 et l'article "Catal. Today", Vol. 13, 679, 1992) et un oxyde de Bi-Mo-V-Ag (voir le document JP-A-2-83 348). (La dénomination "JP-A" utilisée dans le présent mémoire désigne une demande publiée et non examinée de brevet japonais).

25 Parmi les catalyseurs énumérés précédemment, ceux avec lesquels l'acide acrylique est obtenu avec des rendements élevés sont les oxydes de Bi-Mo-V et de Mo-V-Te. Dans les documents décrivant le premier de ces catalyseurs, il existe une description destinée à montrer que de l'acide acrylique peut être produit avec un rendement de 5 % et une sélectivité d'environ 28 %. Dans les documents concernant le second catalyseur, il existe une description
30 indiquant que l'acide acrylique peut être obtenu avec un rendement compris entre 35 et 40 % et avec une sélectivité comprise entre 55 et 60 %.

De façon générale, les performances d'un catalyseur ne dépendent pas uniquement des natures et proportions des métaux constituants, mais dépendent aussi considérablement des valences et des structures cristallines des métaux
35 constituants. On sait en général que les valences et les structures cristallines des

métaux constituant contenus dans les catalyseurs varient avec les opérations de production des catalyseurs.

Le catalyseur d'oxyde de Bi-Mo-V ou le catalyseur d'oxyde de Mo-V-Te, indiqué précédemment pour la production d'acide acrylique, est aussi
5 produit par une technique destinée à donner d'excellentes performances catalytiques. Plus précisément, la technique utilisée pour la production du catalyseur comprend un mélange uniforme d'acide tellurique, de paramolybdate d'ammonium, de métavanadate d'ammonium ou de triacétate de bismuth, dans un milieu aqueux chauffé, l'évaporation de l'eau pour l'obtention d'un mélange solide,
10 et la calcination du mélange solide entre 400 et 600 °C. Une technique connue comme étant efficace pour accroître les performances catalytiques comprend le mélange de composés d'antimoine, de niobium, de vanadium et de molybdène dans un milieu aqueux chauffé pour l'obtention d'une suspension, et le mélange de cette suspension avec une suspension préparée séparément contenant un composé
15 du bismuth et un composé du molybdène (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 5 198 580).

D'autre part, des catalyseurs produits à partir d'un mélange de composés de vanadium et d'antimoine, obtenus par la réaction indiquée par la formule suivante (1), sont déjà connus non pour la production de l'acide acrylique,
20 mais pour la production de l'acrylonitrile par oxydation de propane en présence d'ammoniac, c'est-à-dire comme catalyseur de la réaction d'ammoxydation du propane. Des exemples de ces catalyseurs d'ammoxydation sont un oxyde métallique V-Sb (voir le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 5 498 588 et le document JP-A-2-180 637) et un oxyde métallique Mo-V-Sb (voir le document
25 JP-A-9-157 241).



La réaction qui précède est habituellement mise en oeuvre avec un composé d'antimoine trivalent, par exemple de trioxyde d'antimoine, et un composé de vanadium pentavalent, par exemple du métavanadate d'ammonium,
30 dans un milieu aqueux à une température supérieure ou égale à 80 °C.

Cependant, la réaction (1) indiquée précédemment n'a pas été utilisée jusqu'à présent pour la production d'un catalyseur destiné à la fabrication d'acide acrylique.

Les inventeurs ont effectué des études poussées sur des opérations en
35 une seule étape pour la production industriellement avantageuse de l'acide acrylique à partir du propane. En conséquence, ils ont déterminé qu'un catalyseur

contenant du molybdène, de l'antimoine, du vanadium, de l'oxygène et un ou plusieurs métaux spécifiques, comme ingrédients essentiels, présentait une réduction de la détérioration de l'activité catalytique et permettait la production d'acide acrylique avec un rendement élevé. L'invention a été réalisée sur la base de

5 cette découverte.

L'invention concerne, dans un premier mode d'exécution, un procédé de production d'acide acrylique à partir de propane et d'un gaz contenant de l'oxygène par une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur, le procédé comprenant l'exécution de la réaction à l'aide d'un catalyseur d'un oxyde

10 métallique contenant les éléments métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant l'un au moins des éléments choisis dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co).

L'invention concerne aussi, dans un second mode d'exécution, un procédé de production d'acide acrylique qui comprend la mise en oeuvre de la

15 réaction avec utilisation, comme catalyseur, d'un oxyde métallique obtenu par dépôt d'au moins un composé qui contient un élément B (B étant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Na, K, Rb, Cs, P et As) comme élément constituant sur l'oxyde métallique utilisé dans le procédé du premier mode de réalisation décrit précédemment, puis la calcination du mélange résultant.

L'invention concerne aussi, dans un troisième mode d'exécution, un procédé de production d'un catalyseur destiné à être utilisé pour la fabrication d'acide acrylique par une oxydation catalytique en phase vapeur de propane, et qui comprend l'oxyde métallique utilisé dans le procédé du premier mode de

20 réalisation décrit précédemment, le procédé comprenant les étapes suivantes (1) et (2) :

étape (1) : la réaction de V^{+5} avec Sb^{+3} dans un milieu aqueux à une température au moins égale à 70 °C, en présence de Mo^{+6} et, pendant ou après la réaction, le barbotage d'oxygène moléculaire ou d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire dans le mélange réactionnel, et

30 étape (2) : l'addition d'un composé contenant l'élément A comme élément constituant au produit de la réaction obtenu dans l'étape (1) qui précède, le mélange des ingrédients pour l'obtention d'un mélange homogène, et la calcination du mélange résultant.

On décrit la présente invention en détail dans la suite.

35 L'oxyde métallique utilisé dans le procédé dans le premier mode de réalisation de l'invention contient des métaux qui sont essentiellement les

éléments métalliques Mo (molybdène), V (vanadium), Sb (antimoine) et A (A représentant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co, la même remarque s'appliquant à la suite du présent mémoire), et de l'oxygène. Dans cet oxyde métallique, les proportions de ces métaux sont de préférence représentées par la formule empirique suivante (2) :



(i, j et k étant chacun de préférence compris entre 0,001 et 3,0, avantageusement entre 0,01 et 2,0 et très avantageusement entre 0,1 et 0,5).

Nb et Ta sont préférés parmi les métaux représentés par A.

Dans l'oxyde métallique décrit précédemment, si la proportion de V par rapport à Mo dépasse 3, une réaction de combustion risque plus d'apparaître. Si la proportion de Sb par rapport à Mo dépasse 3, la conversion du propane est réduite. Si la proportion de T par rapport à Mo dépasse 3, non seulement la conversion est réduite mais en outre une proportion réduite d'acide acrylique est présente dans les produits de la réaction, c'est-à-dire que la sélectivité est réduite. Si la proportion de l'un quelconque des éléments V, Sb et A par rapport à Mo est inférieure à 0,001, les résultats sont une mauvaise conversion du propane et une mauvaise sélectivité pour l'acide acrylique.

La proportion d'oxygène dans le catalyseur est fixée par les valences des éléments Mo, Sb, V et A.

Le catalyseur décrit précédemment peut être préparé par des procédés classiques. Par exemple, il est produit de la manière suivante. D'abord, des solutions ou suspensions contenant respectivement les divers composés qui contiennent Mo, Sb, V et A (A ayant la même signification que précédemment) comme ingrédients sont mélangés en proportions telles que le rapport atomique des ingrédients métalliques prend une valeur comprise dans la plage spécifiée précédemment. Bien que les composés contenant ces ingrédients métalliques ne soient pas particulièrement limités, des exemples préférés sont les oxydes, les chlorures, les hydroxydes, les sels d'ammonium, les nitrates et les alcoxydes.

Des exemples particuliers préférés sont les suivants. Les composés métalliques peuvent être utilisés en proportion correspondant à la composition métallique de l'oxyde cible.

Mo : acide molybdique, molybdate d'ammonium, oxyde de molybdène

V : oxyde de vanadium, métavanadate d'ammonium

Sb : chlorure d'antimoine, acétate d'antimoine, trioxyde d'antimoine

Nb : acide niobique, oxalate acide de niobium, oxyde de niobium, chlorure de niobium

Ta : acide tantalique, oxyde de tantale, chlorure de tantale, éthylate de tantale

Sn : oxyde d'étain, hydroxyde d'étain, chlorure stanneux, chlorure stannique, oxalate d'étain

W : oxyde de tungstène, acide tungstique, chlorure de tungstène, paratungstate d'ammonium

Ti : oxalate de titane et d'ammonium, butylate de titane, chlorure de titane

Ni : nitrate de nickel, oxalate de nickel, chlorure de nickel

Fe : nitrate de fer, chlorure ferrique, hydroxyde de fer

Cr : nitrate de chrome, chlorure de chrome, oxyde de chrome

Co : nitrate de cobalt, acétate de cobalt, hydroxyde de cobalt, chlorure de cobalt.

Après que des composés contenant les ingrédients métalliques ont été mélangés dans le procédé précité ou de manière analogue, le mélange est séché et subit une calcination de manière ordinaire pour l'obtention du catalyseur voulu. Des procédés de séchage utilisables sont les techniques ordinaires de séchage telles que l'évaporation à sec, l'atomisation et le séchage sous vide. D'autre part, la calcination est avantageusement réalisée dans un courant de gaz inerte, par exemple d'azote ou d'argon. Dans un tel procédé préféré de calcination, la température est de préférence comprise entre 250 et 1 000 °C et très avantageusement entre 350 et 900 °C. Bien que la période de calcination ne soit pas particulièrement limitée, elle est de préférence comprise entre 1 et 20 h.

Le catalyseur utilisé dans le procédé de l'invention dans le premier mode d'exécution, peut être utilisé même à l'état non supporté. Cependant, le catalyseur peut comprendre les ingrédients métalliques précités fixés à un support tel que la silice, l'alumine, la silice-alumine ou le carbure de silicium. Pour la fixation des ingrédients métalliques sur ces supports, on peut utiliser les procédés connus sans restriction particulière. Par exemple, un procédé préféré comprend l'imprégnation d'un support par une solution ou suspension des composés contenant les ingrédients métalliques précités, puis le séchage et la calcination du support imprégné par les procédés décrits précédemment.

Le catalyseur n'a pas une forme, une dimension, une granulométrie ou analogue présentant des restrictions particulières et peut avoir toute propriété concernant la forme et la dimension voulues d'après la structure du réacteur de synthèse d'acide acrylique qui doit être utilisé. Des exemples de formes de

catalyseurs sont une poudre et des formes moulées telles que les granulés, les sphères ou les cylindres pleins ou creux.

Après exécution du procédé de l'invention décrit précédemment, les inventeurs ont effectué des études poussées pour l'obtention d'un catalyseur ayant des performances encore meilleures. Ils sont arrivés au procédé suivant.

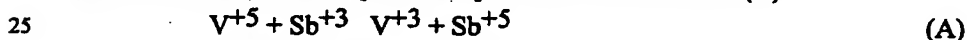
Plus précisément, le procédé déterminé est un procédé de production d'un catalyseur destiné à être utilisé pour la production d'acide acrylique par oxydation catalytique en phase gazeuse du propane, et il comprend un oxyde métallique contenant les éléments métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co). Ce procédé comprend les étapes suivantes (1) et (2) :

étape (1) : la réaction de V^{+5} avec Sb^{+3} dans un milieu aqueux à une température au moins égale à 70 °C, en présence de Mo^{+6} et, pendant ou après la réaction, le barbotage d'oxygène moléculaire ou d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire dans le mélange réactionnel, et

étape (2) : l'addition d'un composé contenant l'élément A comme élément constituant au produit de la réaction obtenu dans l'étape (1) qui précède, le mélange des ingrédients pour l'obtention d'un mélange homogène, et la calcination du mélange résultant.

Le procédé est décrit plus en détail dans la suite.

Dans l'étape (1) de ce procédé, des réactions d'oxydoréduction se produisent parmi les trois réactifs, c'est-à-dire Sb^{+3} , V^{+5} et Mo^{+6} , dans un milieu aqueux à une température supérieure ou égale à 70 °C. La réaction principale parmi ces réactions est représentée par la formule suivante (A) :



Si Mo^{+6} n'est pas présent dans le système réactionnel contenant les trois réactifs, on sait que la réaction suivante se produit simultanément avec la réaction précédente [voir "Studies in Surface Science and Catalysis", vol. 82, page 281, 1994] :



Au contraire, dans le procédé précité selon l'invention, dans lequel Mo^{+6} coexiste, V^{+3} formé par la réaction (A) s'oxyde rapidement en V^{+4} sous l'action de Mo^{+6} . En conséquence, la réaction (B) est inhibée si bien que la plupart de V^{+5} utilisé participe à la réaction (A).

Des exemples préférés du composé de V^{+5} contenant V^{+5} comme élément constituant et qui est utilisé dans la réaction précitée d'oxydoréduction

dans ce procédé sont le métavanadate d'ammonium et le pentoxyde de vanadium. Des exemples préférés du composé de Sb^{+3} contenant Sb^{+3} comme élément constituant sont le trioxyde d'antimoine et l'acétate d'antimoine. Des exemples du composé de Mo^{+6} contenant Mo^{+6} comme élément constituant sont le molybdate d'ammonium, l'oxyde de molybdène et l'acide molybdique. Parmi ces composés du molybdène, le molybdate d'ammonium est préférable car il est hydrosoluble.

On utilise, pour la réaction d'oxydoréduction, les composés de Mo^{+6} , V^{+5} et Sb^{+3} en proportions telles que le rapport atomique de Mo, V et Sb contenus dans le composé cible obtenu est représenté par la formule empirique indiquée plus loin. Les composés de V^{+5} et Sb^{+3} sont utilisés en proportions telles que le rapport atomique $\text{Sb}^{+3}/\text{V}^{+5}$ est égal à $(0,3-1)/1$. Si la proportion de Sb^{+3} est inférieure à 0,3, la sélectivité pour l'acide acrylique est réduite. Si la proportion dépasse 1, la conversion du propane diminue.

L'oxyde contient Mo, V, Sb et A en proportions représentées par la formule empirique suivante (2) :



(i, j et k) étant chacun compris entre 0,001 et 3,0).

De préférence, A désigne Nb et Ta, et i et j sont chacun compris entre 0,01 et 1,5, pourvu que le rapport j/i soit compris entre 0,3 et 1. Il est particulièrement avantageux que i et j soient chacun compris entre 0,1 et 1.

Si i ou j de la formule empirique précédente est inférieur à 0,01 ou supérieur à 1,5, la réaction de production d'acide acrylique présente une mauvaise conversion du propane et une mauvaise sélectivité pour l'acide acrylique.

La quantité totale introduite de ces trois composés métalliques est comprise entre 3 et 30 parties en poids pour 100 parties en poids du milieu aqueux. Si la quantité totale des trois composés métalliques dépasse 30 parties en poids, une partie du composé du vanadium ou du molybdène reste non dissoute et la réaction d'oxydoréduction peut être incomplète.

La réaction décrite précédemment ne progresse pas à des températures inférieures à 70 °C. Des températures préférées de réaction sont voisines de la température d'ébullition du milieu aqueux. Le temps de réaction est de préférence compris entre environ 5 et 15 h.

Le degré de progression de la réaction peut être déterminé par détermination de la quantité d'antimoine pentavalent présente dans le mélange réactionnel et la comparaison de cette valeur déterminée à la quantité d'antimoine trivalent introduite initialement. Plus précisément, la quantité d'antimoine

pentavalent contenue dans le mélange réactionnel obtenu peut être déterminée par addition d'une solution aqueuse 1N d'acide oxalique au mélange réactionnel en quantité au moins égale à 10 fois la quantité du mélange réactionnel afin que l'antimoine seulement précipite, puis par titrage du précité par de l'acide iodhydrique.

Les valences du molybdène et du vanadium contenus dans le mélange réactionnel peuvent être déterminées par exemple par spectrométrie de résonance de spin électronique.

Dans cette opération, l'oxygène moléculaire (appelé dans la suite "oxygène gazeux") ou un gaz contenant de l'oxygène gazeux (y compris le "gaz contenant de l'oxygène") barbote dans le mélange de la réaction d'oxydoréduction comme indiqué précédemment. Le barbotage d'un gaz contenant de l'oxygène dans le mélange de la réaction d'oxydoréduction peut être réalisé pendant ou après la réaction d'oxydoréduction. Pendant le barbotage d'un gaz contenant de l'oxygène, le mélange réactionnel continue de préférence à être agité.

Le barbotage d'un gaz contenant de l'oxygène dans le mélange de la réaction d'oxydoréduction permet d'obtenir un catalyseur de hautes performances comme décrit dans la suite par les exemples 10 et 11.

La concentration d'oxygène gazeux dans le gaz contenant de l'oxygène est de préférence supérieure ou égale à 0,5 % en volume et de préférence comprise entre 1 et 20 % en volume et très avantageusement entre 2 et 10 % en volume (indiquée simplement en pourcentage dans la suite). Si le gaz contenant de l'oxygène a une concentration d'oxygène gazeux inférieure à 0,5 %, le catalyseur obtenu finalement peut avoir une activité réduite.

La plage préférée de taux de barbotage (débit) dépend de la quantité du mélange réactionnel d'oxydoréduction. Lorsque la quantité du mélange réactionnel est comprise entre environ 200 et 500 cm³, le débit de barbotage est de préférence compris entre 3 et 12 l/h.

La période de barbotage du gaz contenant de l'oxygène dans le mélange réactionnel est de préférence supérieure ou égale à 4 h et très avantageusement comprise entre 5 et 10 h. Si la période de barbotage d'un gaz contenant de l'oxygène est inférieure à 4 h, le catalyseur obtenu peut avoir une activité réduite.

On n'a pas encore déterminé pourquoi l'oxygène moléculaire introduit par barbotage d'un gaz contenant de l'oxygène dans le mélange réactionnel réagissait avec des composés présents dans le mélange réactionnel. Cependant,

d'après la détermination de Mo^{+5} dans le mélange réactionnel, on a montré que Mo^{+6} qui oxyde V^{+3} en V^{+4} selon l'invention subit d'abord une réduction en Mo^{+5} , une partie revenant à l'état Mo^{+6} . On suppose, d'après les changements chimiques précités, que l'oxygène moléculaire est utilisé pour l'oxydation de Mo^{+5} .

Dans ce procédé, le métal A (qui désigne au moins un élément choisi dans le groupe comprenant Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co) est ajouté soit à la dispersion qui est le mélange réactionnel résultant de la réaction précitée et qui contient du molybdène, du vanadium et de l'antimoine, soit comme matière solide obtenue par traitement par évaporation à sec de la dispersion. Ces ingrédients sont mélangés afin qu'ils donnent un mélange homogène. Le métal A est de préférence Nb ou Ta. Des exemples de composés de niobium ou de tantale sont l'oxyde de niobium, l'acide niobique, l'oxyde de tantale et l'acide tantalique. Bien que le composé du niobium ou du tantale puisse être utilisé en dispersion aqueuse, le composé est de préférence utilisé sous forme d'une solution aqueuse, par exemple de l'oxalate correspondant préparé par utilisation d'acide oxalique.

Le composé du niobium ou du tantale est utilisé en quantité telle qu'il donne un catalyseur dans lequel le rapport atomique du niobium ou du tantale au molybdène est dans la plage (0,001-3,0)/1. Si la proportion du niobium ou du tantale par rapport au molybdène dans le catalyseur obtenu est inférieure à 0,001/1, le catalyseur se détériore. Si la proportion dépasse 3,0, le catalyseur a une faible activité et une conversion réduite du propane.

Le mélange des composés métalliques obtenu par le procédé décrit précédemment subit une calcination, le cas échéant après séchage par évaporation à sec, atomisation, etc. Le mélange est ainsi transformé en oxyde métallique destiné à être utilisé comme catalyseur selon l'invention.

La calcination peut être réalisée dans les conditions utilisées en général pour la production des catalyseurs d'oxyde métallique. Plus précisément, les conditions de calcination sont de préférence une température comprise entre 300 et 900 °C et une période de calcination comprise entre 1 et 20 h et très avantageusement à une température de 450 à 700 °C pendant une période de 1 à 2 h. Lorsqu'un oxalate est ajouté comme composé du quatrième métal après la préparation du mélange contenant les composés du molybdène, du vanadium et de l'antimoine, la calcination est réalisée tout particulièrement d'abord autour de 300 °C pendant 5 h environ puis autour de 600 °C pendant 2 h environ. L'atmosphère de calcination est de préférence un courant de gaz inerte, par exemple d'azote ou d'argon ou d'air.

Le courant de gaz inerte est très avantageux car il permet l'obtention d'un catalyseur ayant une plus grande activité.

L'oxyde métallique obtenu par le procédé décrit précédemment a été analysé par diffractométrie des rayons X par les poudres (source de rayons X : raie K_{α} du cuivre). Les résultats obtenus ont été comparés à ceux de l'oxyde métallique obtenu par mise en oeuvre de la même procédure mais sans le barbotage du gaz contenant de l'oxygène pendant le chauffage des composés du molybdène, du vanadium et de l'antimoine dans le milieu aqueux. La comparaison montre que l'intensité relative du pic à l'angle de diffraction 2θ de 28,1 pour l'oxyde métallique selon l'invention est réduite à la moitié ou au tiers environ pour l'autre oxyde métallique, si bien que les deux oxydes diffèrent par leurs structures cristallines.

La quantité d'éléments métalliques contenue dans l'oxyde métallique obtenu par calcination peut être déterminée par spectrométrie de fluorescence des rayons X.

Lors de l'utilisation de l'oxyde métallique composite ainsi obtenu comme catalyseur pour la production d'acide acrylique, l'oxyde est de préférence pulvérisé à une dimension particulière convenable afin que sa surface spécifique augmente. On peut utiliser, pour la pulvérisation, un procédé du type à sec ou humide. Des exemples de pulvérisateurs qui peuvent être utilisés sont les mortiers et les broyeurs à boulets. La dimension particulière du catalyseur est de préférence inférieure ou égale à 20 μm et très avantageusement inférieure ou égale à 5 μm .

Dans le procédé du second mode d'exécution de l'invention, un composé contenant un élément B (B est au moins un élément choisi dans le groupe formé par Na, K, Rb, Cs, P et As, la même remarque s'appliquant dans la suite, le composé étant appelé "composé B") comme ingrédient est déposé sur l'oxyde obtenu précédemment (appelé dans la suite "oxyde de support"). La quantité déposée du composé B est de préférence comprise entre 0,001 et 0,3 et de préférence entre 0,002 et 0,1, sous forme du rapport atomique de l'élément B au molybdène contenu dans l'oxyde de support. Si le rapport atomique de l'élément B au molybdène est inférieur à 0,001, la sélectivité pour l'acide acrylique est réduite. Si le rapport atomique dépasse 0,3, la conversion du propane est réduite car la surface active de l'oxyde de support est couverte d'un oxyde de l'élément B.

Des exemples du composé B sont des composés du sodium tels que le carbonate, le carbonate acide, l'hydroxyde, le nitrate et l'oxyde de sodium, des composés du potassium tels que l'hydroxyde, le carbonate acide, le carbonate, le

5 nitrate, l'acétate et l'oxyde de potassium, des composés du rubidium tels que l'hydroxyde, le carbonate, le nitrate et l'oxyde de rubidium, des composés du césium tels que l'oxyde, le carbonate, l'acétate, les hydroxydes et le nitrate de césium, des composés du phosphore tels que l'acide phosphorique, l'oxyde de phosphore et le phosphate acide de diammonium, et des composés de l'arsenic tels que le chlorure, le trioxyde et le pentoxyde d'arsenic. Parmi les éléments représentés par B, K, Rb et P sont préférables.

10 Un procédé préféré de dépôt d'un composé B sur un oxyde de support comprend le mélange d'une solution préparée par dissolution du composé B dans de l'eau ou un solvant organique tel qu'un alcool à une poudre de l'oxyde de support. La concentration du composé de B dans la solution est de préférence comprise entre 0,1 et 1,0 mol/l. La quantité de solution est de préférence comprise entre 20 et 50 parties en poids pour 100 parties en poids de l'oxyde de support.

15 Après que la solution du composé B a été mélangée à la poudre d'oxyde de support, le mélange est agité afin qu'il soit homogénéisé autant que possible. Le solvant du mélange résultant est vaporisé, par exemple par évaporation à sec, afin qu'on puisse obtenir une poudre d'oxyde métallique sur laquelle est déposé le composé B. La calcination de la poudre d'oxyde métallique ainsi obtenue entre 300 et 500 °C pendant 1 à 5 h donne l'oxyde métallique cible
20 destiné à être utilisé comme catalyseur.

L'oxyde ainsi obtenu, dans lequel un composé B est fixé, peut être utilisé même à un état non supporté. L'oxyde peut aussi être utilisé après avoir été fixé à un support de dimension particulière convenable, tel que la silice, l'alumine, la silice-alumine ou le carbure de silicium.

25 Dans les opérations de production d'acide acrylique selon la présente invention, les matières premières, c'est-à-dire le propane et un gaz contenant de l'oxygène, sont introduites simultanément dans un réacteur et réagissent mutuellement en présence du catalyseur. Il est aussi possible d'introduire du propane et un gaz contenant de l'oxygène dans un réacteur, soit séparément soit
30 sous forme d'un mélange préparé au préalable.

Du propane brut du commerce peut être utilisé comme matière première de propane sans subir un traitement spécial. Cependant, la pureté du propane est avantageusement aussi grande que possible, afin que les réactions secondaires soient inhibées, etc. Des exemples de gaz contenant de l'oxygène, comme autres matières premières, sont l'air, l'oxygène gazeux et des mélanges gazeux obtenus par dilution des gaz précédents par un gaz inerte tel que par
35

exemple l'azote, la vapeur d'eau ou l'anhydride carbonique. Cependant, l'air est optimal au point de vue de la sécurité et du coût.

Le rapport de mélange du propane et du gaz contenant de l'oxygène n'est pas soumis à une restriction particulière. Cependant, lorsque le gaz contenant
5 l'oxygène destiné à être utilisé dans la réaction est l'air, sa quantité est de préférence inférieure à 30 fois le volume du propane et, de préférence, sa quantité est comprise entre 0,2 et 20 fois le volume du propane.

On peut utiliser des systèmes réactionnels avec différents types de garnissages de catalyseurs, sans restriction particulière. Des exemples sont les
10 systèmes à lit fixe, à lit mobile et à lit fluidisé.

Les conditions de la réaction ne présentent pas de restriction particulière. Cependant, la température de la réaction est de préférence comprise entre 300 et 600 °C et de préférence entre 350 et 500 °C. Le gaz du mélange qui réagit est de préférence transmis avec une vitesse spatiale comprise entre 300 et
15 5 000 h⁻¹.

Dans la production d'acide acrylique à partir du propane, la réaction donne des sous-produits tels que le propylène, l'oxyde de carbone, l'anhydride carbonique et l'acide acétique, en plus de l'acide acrylique qui constitue le composé voulu. Ces sous-produits peuvent être séparés de l'acide acrylique par
20 une opération de purification mettant en oeuvre la différence de températures d'ébullition, par exemple une distillation. Parmi les sous-produits, le propylène isolé, qui est utilisé comme produit intermédiaire pour l'acide acrylique, peut être utilisé à nouveau dans la réaction après avoir été mélangé au propane formant la matière première. Dans ce cas, le propylène est avantageusement mélangé en
25 quantité pouvant atteindre au maximum 20 % en volume par rapport au propane afin qu'il n'ait pas d'effet nuisible sur la réaction.

On décrit maintenant l'invention plus en détail en référence à des exemples et des exemples comparatifs, mais l'invention n'est nullement limitée à ces exemples.

30

EXEMPLE 1

Dans un ballon de verre de 500 cm³, on a introduit 259 cm³ d'eau distillée. On a alors ajouté 12,3 g de métavanadate d'ammonium. Le mélange a été chauffé sous agitation pour la dissolution du sel. Ensuite, 12,7 g de trioxyde
35 d'antimoine ont été ajoutés, et le mélange a été chauffé au reflux pendant 12 h. On a ajouté successivement 61,0 g de molybdène d'ammonium et une solution

préparée par dissolution de 26,3 g d'acide oxalique et 6,5 g d'acide niobique dans 180 cm³ d'eau distillée, avec chauffage à 50 °C, au mélange résultant. Le mélange obtenu a été agité à 50 °C pendant 30 min. La suspension ainsi obtenue a été concentrée par chauffage, séchée à 120 °C pendant 3 h, puis soumise à une calcination dans un courant d'azote à 600 °C pendant 2 h pour l'obtention d'un catalyseur dans lequel le rapport atomique Mo/Sb/V/Nb était égal à 1,0/0,25/0,3/0,1. Le catalyseur obtenu a été pulvérisé en particules de dimension comprise entre 0,595 et 1,19 mm. Ensuite, une partie de 1,5 g (1,5 cm³) de particules a été tassée dans un tube à essais de 8 mm de diamètre, formé de quartz.

Un mélange de gaz contenant 4,4 % en volume de propane, 7,0 % en volume d'oxygène, 26,3 % en volume d'azote et 62,3 % en volume de vapeur d'eau a été introduit dans le tube à essais avec une vitesse spatiale de 1 800 h⁻¹ pour la réaction du mélange gazeux à une température de 400 °C pendant 10 h. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit. La conversion du propane (%) et la sélectivité pour l'acide acrylique (%) indiquées dans le tableau 1 ont été calculées avec les équations suivantes (d'après le nombre de moles de chaque composé) :

$$\text{conversion du propane (\%)} = \frac{[(\text{propane introduit}) - (\text{propane qui n'a pas réagi})]}{(\text{propane introduit})}$$

$$\text{sélectivité pour l'acide acrylique (\%)} = \frac{(\text{acide acrylique produit})}{[(\text{propane introduit}) - (\text{propane qui n'a pas réagi})]}$$

Dans la composition du catalyseur représentée dans le tableau 1, le symbole X, indiquant la proportion d'oxygène, est déterminé par les valences des autres éléments.

EXEMPLE 2

Une réaction a été exécutée avec le même catalyseur que dans l'exemple 1 et dans les mêmes conditions que dans cet exemple, mais la température de réaction a été portée à 410 °C. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit.

EXEMPLE 3

Un mélange de gaz composé de 4,4 % en volume de propane, 7,0 % en volume d'oxygène, 57,6 % en volume d'azote et 31,0 % en volume de vapeur.

d'eau a réagi avec utilisation du même catalyseur que dans l'exemple 1, pendant 10 h, avec une vitesse spatiale de $1\ 800\ h^{-1}$ et une température de $380\ ^\circ C$. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit.

5

EXEMPLE 4

On a introduit, dans un ballon de verre de $500\ cm^3$, $259\ cm^3$ d'eau distillée. On a alors ajouté 12,3 g de métavanadate d'ammonium. Le mélange a été chauffé sous agitation pour la dissolution du sel. On a ajouté successivement à cette solution 26,0 g d'acétate d'antimoine, 61,0 g de molybdate d'ammonium et une solution préparée par dissolution de 26,3 g d'acide oxalique et 6,5 g d'acide niobique dans $180\ cm^3$ d'eau distillée, avec chauffage. Le mélange a été agité à $50\ ^\circ C$ pendant 30 min. La procédure suivante a été réalisée de la même manière que dans l'exemple 1 pour la préparation d'un catalyseur dans lequel le rapport atomique de Mo/Sb/V/Nb était égal à 1,0/0,25/0,3/0,1. Le catalyseur obtenu a été pulvérisé en particules de dimension comprise entre 0,595 et 1,19 mm. Ensuite, on a utilisé une partie de 1,5 g ($1,5\ cm^3$) des particules pour la réaction avec un mélange de gaz composé de 4,4 % en volume de propane, 7,0 % en volume d'oxygène, 26,3 % en volume d'azote et 62,3 % en volume de vapeur d'eau pendant 10 h avec une vitesse spatiale de $1\ 800\ h^{-1}$ et une température de $380\ ^\circ C$. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit.

10

15

20

EXEMPLE COMPARATIF 1

On a introduit, dans un ballon de verre de $500\ cm^3$, $259\ cm^3$ d'eau distillée. On a ajouté 12,3 g de métavanadate d'ammonium. Le mélange a été chauffé sous agitation pour la dissolution du sel. On a ajouté successivement à la solution résultante 61,0 g de molybdate d'ammonium et une solution préparée par dissolution de 26,3 g d'acide oxalique et 6,5 g d'acide niobique dans $180\ cm^3$ d'eau distillée, avec chauffage. Le mélange a été agité à $50\ ^\circ C$ pendant 30 min. La suspension ainsi obtenue a été concentrée par chauffage, séchage à $120\ ^\circ C$ pendant 3 h, puis calcination dans un courant d'azote à $600\ ^\circ C$ pendant 2 h pour l'obtention d'un catalyseur dans lequel le rapport atomique Mo/V/Nb était égal à 1,0/0,3/0,1. Le catalyseur obtenu a été pulvérisé en particules de dimension comprise entre 0,595 et 1,19 mm. Ensuite, une portion de 1,5 g (volume $1,5\ cm^3$) des particules a été tassée dans un tube à essais de 8 mm de diamètre formé de quartz et la réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 1 qui suit.

25

30

35

EXEMPLE COMPARATIF 2

On a préparé un catalyseur de la même manière que dans l'exemple comparatif 1, mais on a ajouté en outre 21,1 g de nitrate de cuivre. Dans ce catalyseur, le rapport atomique de Mo/Cu/V/Nb était égal à 1,0/0,25/0,3/0,1. Avec le catalyseur ainsi obtenu, une réaction a été réalisée de la même manière que dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit.

EXEMPLE COMPARATIF 3

On a préparé un catalyseur de la même manière que dans l'exemple comparatif 1, mais on a ajouté en outre 42,2 g de nitrate de bismuth. Dans ce catalyseur, le rapport atomique Mo/Bi/V/Nb était égal à 1,0/0,25/0,3/0,1. A l'aide du catalyseur ainsi obtenu, une réaction a été exécutée de la même manière que dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 1 qui suit.

Tableau 1

	Composition du catalyseur	Composition d'alimentation (% vol.) propane/oxygène/azote/vapeur d'eau	VS (h ⁻¹)
Exemple 1	MoSb _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800
Exemple 2	MoSb _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800
Exemple 3	MoSb _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/57,5/31,2	1 800
Exemple 4	MoSb _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800
Exemple comparatif 1	MoV _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800
Exemple comparatif 2	MoCu _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800
Exemple comparatif 3	MoBi _{0,25} V _{0,3} Nb _{0,1} O _x	4,4/7,0/26,3/62,3	1 800

Tableau 1 (suite)

	Température de réaction (°C)	Conversion du propane (%)	Sélectivité pour l'acide acrylique (%)
Exemple 1	400	30,9	29,5
Exemple 2	410	34,1	23,3
Exemple 3	380	19,3	21,1
Exemple 4	380	21,5	6,8
Exemple comparatif 1	400	21,1	0,8
Exemple comparatif 2	400	30,0	0,3
Exemple comparatif 3	400	21,0	2

EXEMPLE 5

5 On a ajouté 6,15 g de métavanadate d'ammonium à 130 cm³ d'eau distillée placée dans un ballon de verre de 300 cm³. Le mélange a été chauffé avec agitation pour la dissolution du sel. Ensuite, on a ajouté 6,35 g de trioxyde d'antimoine et 30,5 g de molybdate d'ammonium. Un mélange de gaz air-azote ayant une concentration d'oxygène gazeux de 15 % a barboté dans le mélange
 10 liquide résultant avec un débit de 100 cm³/min, avec agitation du mélange à l'aide d'un agitateur tournant à 360 tr/min à une température portée à 92 °C. Le mélange a ainsi réagi pendant 5 h.

La dispersion colloïdale bleue résultante a été refroidie à température ambiante. Une solution aqueuse qui avait été préparée par dissolution de 13,15 g
 15 d'acide oxalique et 3,25 g d'acide niobique dans 90 cm³ d'eau distillée et qui avait la température ordinaire a été ajoutée à la dispersion. Le mélange a subi une agitation vigoureuse pendant 30 min, a été concentré par chauffage puis a subi une évaporation à sec à 120 °C.

La matière solide ainsi obtenue a été calcinée dans un courant d'azote
 20 gazeux à 600 °C pendant 2 h pour l'obtention d'un catalyseur d'oxyde métallique. Le rapport atomique de l'oxyde métallique était Mo/Sb/V/Nb = 1,0/0,25/0,3/0,12.

On a ajouté, à 5,0 g d'oxyde métallique ainsi obtenu (appelé dans la suite "oxyde a"), une solution préparée par dissolution de 0,030 g de carbonate acide de potassium dans 1 g d'eau distillée. Après mélange suffisant, le mélange a été séché à 120 °C pendant 1 h puis calciné à 350 °C pendant 2 h pour l'obtention d'un catalyseur. Le catalyseur a été pulvérisé en particules de dimension comprise entre 0,595 et 1,19 mm et a été placé dans un réacteur.

Le catalyseur obtenu a été examiné par spectrométrie de fluorescence des rayons X. En conséquence, on a déterminé que le rapport atomique Mo/Sb/V/Nb/K était égal à 1,0/0,25/0,3/0,12/0,013.

Un mélange de gaz composé de 4,4 % en volume de propane, 7,0 % en volume d'oxygène, 26,3 % en volume d'azote et 62,3 % en volume de vapeur d'eau (appelé dans la suite "gaz d'essai") a été transmis au réacteur avec une vitesse spatiale de $1\,600\text{ h}^{-1}$, avec maintien de la température du réacteur à 400 °C. La conversion du propane, la sélectivité pour l'acide acétique, la sélectivité pour le propylène et la sélectivité pour l'acide acrylique dans la réaction précitée ont été calculées respectivement avec les équations qui suivent. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2 qui suit.

EXEMPLE 6

Une réaction a été réalisée dans les mêmes conditions que dans l'exemple 5, mais la température de la réaction a été portée à 420 °C. Les résultats obtenus après la réaction sont indiqués dans le tableau 2 qui suit.

EXEMPLES 7 ET 8

On a préparé des catalyseurs de la même manière que dans l'exemple 5, mais, à la place de carbonate acide de potassium, chacun des composés métalliques du tableau 2, c'est-à-dire le phosphate acide de diammonium (quantité utilisée 0,03 g) et le nitrate de rubidium (quantité utilisée 0,044 g), a été fixé à l'oxyde "a". La réaction a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 5, et chacun des catalyseurs ainsi obtenus a été utilisé. Les résultats obtenus figurent dans le tableau 2 qui suit.

EXEMPLE 9

On a ajouté, à 5,0 g de l'oxyde "a" obtenu dans l'exemple 5, une solution préparée par dissolution de 0,30 g de carbonate acide de potassium dans 1 g d'eau distillée. Après mélange suffisant, le mélange a été séché à 120 °C

- pendant 1 h. On a alors ajouté une solution préparée par dissolution de 0,040 g de phosphate acide de diammonium comme second ingrédient dans 1 g d'eau distillée. Après mélange suffisant, le mélange a été calciné à 350 °C pendant 2 h. Le catalyseur ainsi obtenu a été pulvérisé en particules de dimension comprise entre 0,595 et 1,19 mm et a été placé dans un réacteur. Le gaz d'essai décrit précédemment a réagi dans les conditions de température de 400 °C et de vitesse spatiale de 1 600 h⁻¹. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 2 qui suit.

10

Tableau 2

	Composé ajouté	Conversion du propane (%)
Exemple 5	Carbonate acide de potassium	35,0
Exemple 6	Carbonate acide de potassium	48,8
Exemple 7	Phosphate acide de diammonium	31,7
Exemple 8	Nitrate de rubidium	29,6
Exemple 9	Carbonate acide de potassium, phosphate acide de diammonium	32,1

Tableau 2 (suite)

	Sélectivité pour l'acide acétique (%)	Sélectivité pour le propylène (%)	Sélectivité pour l'acide acrylique (%)
Exemple 5	5,9	3,1	72,6
Exemple 6	6,5	2,5	68,5
Exemple 7	8,9	4,5	63,7
Exemple 8	5,4	5,4	68,6
Exemple 9	4,7	4,3	69,5

15

Dans les exemples du tableau 2, la réaction a été réalisée à 400 °C, sauf pour l'exemple 6 dont la température réactionnelle était de 420 °C.

EXEMPLES 10 ET 11

L'oxyde "a" obtenu dans l'exemple 5 a été utilisé comme catalyseur pour la réaction avec le gaz d'essai pour une vitesse spatiale de 3 200 h⁻¹ (exemple 10) ou 4 800 h⁻¹ (exemple 11), à une température de 400 °C. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 3 qui suit.

Tableau 3

	Vitesse spatiale (h ⁻¹)	Conversion du propane (%)
Exemple 10	3 200	31,9
Exemple 11	4 800	22,5

Tableau 3 (suite)

	Sélectivité pour l'acide acétique (%)	Sélectivité pour le propylène (%)	Sélectivité pour l'acide acrylique (%)
Exemple 10	9,1	5,5	60,8
Exemple 11	7,2	13,6	61,1

10

Bien entendu, diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux procédés qui viennent d'être décrits uniquement à titre d'exemple non limitatif sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'acide acrylique à partir de propane et d'oxygène gazeux par une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur, caractérisé en ce qu'il comprend l'exécution de la réaction avec un catalyseur d'un oxyde métallique contenant les éléments métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde métallique contient Mo, V, Sb et A en proportion représentée par la formule empirique suivante (2) :



i, j et k étant chacun compris entre 0,001 et 3,0.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la quantité d'oxygène contenue dans le catalyseur est fixée par les valences des éléments Mo, V, Sb et A.

4. Procédé de production d'acide acrylique à partir de propane et d'oxygène gazeux par une réaction d'oxydation catalytique en phase vapeur, caractérisé en ce qu'il comprend l'exécution de la réaction avec, comme catalyseur, un oxyde métallique obtenu par dépôt d'au moins un composé qui contient un élément B (B étant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Na, K, Rb, Cs, P et As) comme ingrédient sur un oxyde métallique qui contient les éléments métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co), et la calcination du mélange résultant.

5. Procédé de production d'un catalyseur destiné à être utilisé pour la production d'acide acrylique par oxydation catalytique en phase vapeur de propane, caractérisé en ce que le catalyseur contient un oxyde métallique contenant les éléments métalliques Mo, V, Sb et A (A désignant au moins un élément choisi dans le groupe formé par Nb, Ta, Sn, W, Ti, Ni, Fe, Cr et Co), le procédé comprenant les étapes suivantes (1) et (2) :

étape (1) : la réaction de V^{+5} avec Sb^{+3} dans un milieu aqueux à une température au moins égale à 70 °C, en présence de Mo^{+6} et, pendant ou après la réaction, le barbotage d'oxygène moléculaire ou d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire dans le mélange réactionnel, et

étape (2) : l'addition d'un composé contenant l'élément A comme élément constituant au produit de la réaction obtenu dans l'étape (1) qui précède, le mélange des ingrédients pour l'obtention d'un mélange homogène, et la calcination du mélange résultant.

- 5 6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'oxyde métallique contient Mo, V, Sb et A en proportion représentée par la formule empirique suivante (2) :



i, j et k étant chacun compris entre 0,001 et 3,0.

- 10 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que A désigne Nb ou Ta, i et j sont chacun compris entre 0,01 et 1,5, le rapport j/i est compris entre 0,3 et 1, et k est compris entre 0,001 et 3.